

DOCKET NO.: 255666US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hansulrich REISACHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/00921

INTERNATIONAL FILING DATE: January 30, 2003

FOR: PIGMENT PREPARATIONS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 04 583.6	04 February 2002
Germany	102 28 199.8	24 June 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/00921. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen
Germany

Date of mailing (day/month/year) 12 March 2003 (12.03.03)	
Applicant's or agent's file reference 0000053226	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP03/00921	International filing date (day/month/year) 30 January 2003 (30.01.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 04 February 2002 (04.02.02) ✓
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
04 Febr 2002 (04.02.02) ✓	102 04 583.6 ✓	DE	27 Febr 2003 (27.02.03) ✓
24 June 2002 (24.06.02) ✓	102 28 199.8 ✓	DE	27 Febr 2003 (27.02.03) ✓

<p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 338.89.75</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: right;">Alison OSBORNE (Fax : 338 89 75)</p> <p>Telephone No. (41-22) 338 8472</p>
---	--

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 27 FEB 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 04 583.6
Anmeldetag: 04. Februar 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Pigmentzubereitungen
IPC: C 09 B 67/22

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. November 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wassmaier

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Patentansprüche .

1. Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile
5 (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,
(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen ober-
flächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und
10 (C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen ober-
flächenaktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten oder
Sulfaten.
- 15 2. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1, die als Komponente (B)
Alkylenoxiddblockcopolymere enthalten.
3. Pigmentzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, die als Kompo-
nente (B) Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle
20 Amine oder Alkohole enthalten.
4. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, die als
Komponente (C) Arylsulfonate und/oder Ethersulfate enthalten.
- 25 5. Pigmentzubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, die in Form
von Granulaten mit einer mittleren Korngröße von 50 bis 5000
µm und einer BET-Oberfläche von $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$ vorliegen.
6. Verfahren zur Herstellung von Pigmentzubereitungen gemäß den
30 Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pig-
ment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des
Additivs (B) enthaltender Suspension entweder in Gegenwart
des Additivs (C) einer Naßzerkleinerung unterwirft oder das
Additiv (C) anschließend zugibt und die Suspension dann, ge-
35 gebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B),
trocknet.
7. Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und
anorganischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man
40 Pigmentzubereitungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durch Ein-
rühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

2

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Lacke, Anstrichmittel, Druckfarben, Tinten und Beschichtungssysteme einfärbt, die als flüssige Phase Wasser, organische Lösungsmittel oder Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln enthalten.

10

15

20

25

30

35

40

45

Pigmentzubereitungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pigmentzubereitungen, welche als wesentliche Bestandteile

10

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und

15

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten oder Sulfaten
enthalten.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Pigmentzubereitungen und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

25

Zur Pigmentierung von flüssigen Systemen, wie Anstrichmitteln, Lacken, Dispersions- und Druckfarben, werden üblicherweise Pigmentpräparationen eingesetzt, die Wasser, organisches Lösungsmittel oder Mischungen davon enthalten. Neben anionischen, kationischen, nichtionischen oder amphoteren Dispergiermitteln müssen diesen Pigmentpräparationen in der Regel weitere Hilfsmittel, wie Eintrocknungsverhinderer, Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit, Verdicker und Antihautmittel, zur Stabilisierung zugesetzt werden.

Es bestand Bedarf an neuen Pigmentzubereitungen, die in ihren koloristischen Eigenschaften und der Dispergierbarkeit den flüssigen Präparationen vergleichbar sind, jedoch nicht die genannten Zusätze erfordern und leichter zu handhaben sind. Durch einfaches Trocknen der flüssigen Präparationen können jedoch keine festen Pigmentzubereitungen erhalten werden, die vergleichbare Anwendungseigenschaften aufweisen.

40

In den US-A-4 056 402 und 4 127 422 werden trockene, nicht stauende Pigmentzubereitungen für wasserbasierende Beschichtungssysteme beschrieben. Diese Pigmentzubereitungen enthalten jedoch neben nichtionischen Dispergiermitteln als wesentlichen Bestandteil mindestens 10 Gew.-% wasserlösliche Celluloseether bzw.

45

wasserdispergierbare Polyvinylverbindungen und unterscheiden sich daher von den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.

Aus den EP-A-84 645 und 403 917 sind hochkonzentrierte, feste
5 Pigmentzubereitungen für die Pigmentierung von wäßrigen, alkoholischen und wäßrig-alkoholischen Lacken und Druckfarben bekannt, die bis zu 30 Gew.-% eines Additivs auf der Basis von Umsetzungsprodukten von mindestens zweiwertigen Aminen mit Propylenoxid und Ethylenoxid, jedoch kein anionisches Additiv enthalten.

10

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, feste Pigmentzubereitungen bereitzustellen, die sich durch insgesamt vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere hohe Farbstärke und besonders leichte Dispergierbarkeit (Einrührbarkeit, "Stir-in")

15 in Anwendungsmedien verschiedenster Art, auszeichnen.

Demgemäß wurden Pigmentzubereitungen gefunden, welche als wesentliche Bestandteile

20 (A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,

(B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und

25 (C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen oberflächenaktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten oder Sulfaten

enthalten.

30 Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Pigmentgranulate gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des Additivs (B) enthaltender Suspension entweder in Gegenwart des Additivs (C) einer Naßzerkleinerung unterwirft oder das Additiv (C) anschließend
35 Zugibt und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), trocknet.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien gefunden, welches da-
40 durch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentzubereitungen durch Einrühren oder Schütteln in diese Materialien einträgt.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten als wesentliche Bestandteile das Pigment (A), das nichtionische ober-
45 flächenaktive Additiv (B) und das anionische oberflächenaktive Additiv (C).

3

Als Komponente (A) können in den erfindungsgemäßen Pigmentgranulaten organische oder anorganische Pigmente enthalten sein. Selbstverständlich können die Pigmentgranulate auch Mischungen verschiedener organischer oder verschiedener anorganischer Pigmente oder Mischungen von organischen und anorganischen Pigmenten enthalten.

Die Pigmente liegen in feinteiliger Form vor. Die Pigmente haben dementsprechend üblicherweise mittlere Teilchengrößen von 0,1 bis 10 5 µm.

Bei den organischen Pigmenten handelt es sich üblicherweise um organische Bunt-, Weiß- und Schwarzpigmente (Farbpigmente). Anorganische Pigmente können ebenfalls Farbpigmente sowie Glanzpigmente und die üblicherweise als Füllstoffe eingesetzten anorganischen Pigmente sein.

Im folgenden seien als Beispiele für geeignete organische Farbpigmente genannt:

20 - Monoazopigmente:

C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 64 und 67;

25

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170, 184, 191:1, 210, 245 und 251;

30

C.I. Pigment Yellow 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 151, 154, 168 und 183;

- Disazopigmente:

C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44;

C.I. Pigment Red 144, 166, 214, 220, 221 und 242;

35

C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

40 - Anthanthronpigmente:

C.I. Pigment Red 168;

- Anthrachinonpigmente:

C.I. Pigment Yellow 147, 177 und 199;

C.I. Pigment Violet 31;

45 - Anthrapyrimidin-
pigmente:

C.I. Pigment Yellow 108;

4

- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Orange 48 und 49;
C.I. Pigment Red 122, 202, 206 und 209;
C.I. Pigment Violet 19;
- 5 - Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;
- Diketopyrrolopyrrol-
pigmente: C.I. Pigment Orange 71, 73 und 81;
C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 und
10 272;
- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;
C.I. Pigment Blue 80;
- 15 - Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24;
- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 und 64;
- 20 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigmente Orange 61 und 69;
C.I. Pigment Red 260;
C.I. Pigment Yellow 139 und 185;
- 25 - Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 109, 110 und 173;
- Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31;
- 30 - Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Red 257;
C.I. Pigment Yellow 117, 129, 150, 153
und 177;
C.I. Pigment Green 8;
- 35 - Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43;
C.I. Pigment Red 194;
- Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32;
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, 190
40 und 224;
C.I. Pigment Violet 29;
- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2,
15:3, 15:4, 15:6 und 16;
45 C.I. Pigment Green 7 und 36;

5

- Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51;
C.I. Pigment Red 216;
 - Pyrazolochinazolon-
5 pigmente: C.I. Pigment Orange 67;
C.I. Pigment Red 251;
 - Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181;
C.I. Pigment Violet 38;
 - 10 - Triarylcarbonium-
pigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62;
C.I. Pigment Green 1;
C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169;
15 C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27;
 - C.I. Pigment Black 1 (Anilinschwarz);
 - 20 - C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
 - C.I. Pigment Brown 22.
- Geeignete anorganische Farbpigmente sind z.B.:
- 25 - Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6),
Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid,
Lithopone;
 - 30 - Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black
11),
Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz
(C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pig-
35 ment Black 7);
 - Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün;
Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Co-
40 baltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultra-
maringrün;
Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36;
C.I. Pigment Blue 72); Ultramarinblau;
45 Manganblau;

6

Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett;

5

Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Cersulfid (C.I. Pigment Red 265); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

10

Eisenoxidbraun (C.I. Pigment Brown 6 und 7), Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 und 40), Chromtitangelb (C.I. Pigment Brown 24), Chromorange;

15

20

Cersulfid (C.I. Pigment Orange 75); Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 und 189); Chromtitangelb; Spinellphasen (C.I. Pigment Yellow 119); Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34); Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184).

25

Als Beispiele für üblicherweise als Füllstoffe eingesetzte anorganische Pigmente seien transparentes Siliciumdioxid, Quarzmehl, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, natürliche Glimmer, natürliche
30 und gefällte Kreide und Bariumsulfat genannt.

Bei den Glanzpigmenten handelt es sich um einphasig oder mehrphasig aufgebaute plättchenförmige Pigmente, deren Farbenspiel durch das Zusammenspiel von Interferenz-, Reflexions- und Absorp-
35 tionsphänomenen geprägt ist. Als Beispiele seien Aluminiumplättchen und ein- oder mehrfach, insbesondere mit Metalloxiden beschichtete Aluminium-, Eisenoxid- und Glimmerplättchen genannt.

Als Komponente (B) enthalten die erfindungsgemäßen Pigment-
40 zubereitungen mindestens ein nichtionisches oberflächenaktives Additiv auf der Basis von Polyethern.

Neben den ungemischten Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden und Polypropylenoxiden, sind vor allem Alkylenoxid-
45 blockcopolymere als Komponente (B) geeignet.

Ganz besonders geeignet sind dabei Copolymere, die Polypropylenoxid- und Polyethylenoxidblöcke aufweisen. Sie können wie die ungemischten Polyalkylenoxide durch Polyaddition dieser Alkylenoxide an gesättigte oder ungesättigte aliphatische und aromatische Alkohole und aliphatische Amine erhalten werden, wobei diese Starterverbindungen zunächst mit Ethylenoxid und dann mit Propylenoxid oder vorzugsweise zunächst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt werden.

- 10 Geeignete aliphatische Alkohole enthalten dabei in der Regel 6 bis 26 C-Atome, bevorzugt 8 bis 18 C-Atome. Als Beispiele seien Octanol, Nonanol, Decanol, Isodecanol, Undecanol, Dodecanol, 2-Butyloctanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, 2-Hexyldecanol, Heptadecanol, Octadecanol, 15 2-Heptylundecanol, 2-Octyldecanol, 2-Nonyltridecanol, 2-Decyltetradecanol, Oleylalkohol und 9-Octadecenol sowie auch Mischungen dieser Alkohole wie C₁₃/C₁₅- und C₁₆/C₁₈-Alkohole genannt. Von besonderem Interesse sind die Fettalkohole, die durch Fettspaltung und Reduktion aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden, und die 20 synthetischen Fettalkohole aus der Oxosynthese. Die Alkylenoxidaddukte an diese Alkohole weisen üblicherweise mittlere Molekulargewichte M_n von 400 bis 2000 auf.

- Als aromatische Alkohole eignen sich neben α- und β-Naphthol und 25 deren C₁-C₄-Alkylderivaten insbesondere Phenol und seine C₁-C₁₂-Alkylderivate, wie Hexylphenol, Heptylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Isononylphenol, Undecylphenol, Dodecylphenol, Di- und Tributylphenol und Dinonylphenol. Geeignete aliphatische Amine entsprechen den oben aufgeführten 30 aliphatischen Alkoholen.

Neben den Alkylenoxidaddukten an diese einwertigen Amine und Alkohole sind die Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Amine und Alkohole von ganz besonderem Interesse.

35

- Als mindestens bifunktionelle Amine sind zwei- bis fünfwertige Amine bevorzugt, die insbesondere der Formel $H_2N-(R-NR^1)_n-H$ (R: C₂-C₆-Alkylen; R¹: Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; n: 1 bis 5) entsprechen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Ethylendiamin, 40 Diethylentriamin, Triethyltetramin, Tetraethylenpentamin, Propylendiamin-1,3, Dipropylentriamin, 3-Amino-1-ethylenaminopropan, Hexamethylendiamin, Dihexamethylentriamin, 1,6-Bis-(3-amino-propylamino)hexan und N-Methyldipropylentriamin, wobei Hexamethylendiamin und Diethylentriamin besonders bevorzugt sind und 45 Ethylendiamin ganz besonders bevorzugt ist.

Vorzugsweise werden diese Amine zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei etwa 10 bis 90 Gew.-%.

5

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Amine weisen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 40000, vorzugsweise 1500 bis 30000, auf.

- 10 Als mindestens bifunktionelle Alkohole sind zwei- bis fünfwertige Alkohole bevorzugt. Beispielsweise seien C_2 - C_6 -Alkylenglykole und die entsprechenden Di- und Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butylenglykol-1,2 und -1,4, Hexylenglykol-1,6, Dipropylenglykol und Polyethylenglykol, Glycerin und
- 15 Pentaerythrit genannt, wobei Ethylenglykol und Polyethylenglykol besonders bevorzugt und Propylenglykol und Dipropylenglykol ganz besonders bevorzugt sind.

- 20 Besonders bevorzugte Alkylenoxidaddukte an mindestens bifunktionelle Alkohole weisen einen zentralen Polypropylenoxidblock auf, gehen also von einem Propylenglykol oder Polypropylenglykol aus, das zunächst mit weiterem Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid umgesetzt wird. Der Gehalt der Blockcopolymere an Ethylenoxid liegt üblicherweise bei 10 bis 90 Gew.-%.

25

Die Blockcopolymere auf Basis mehrwertiger Alkohole weisen im allgemeinen mittlere Molekulargewichte M_n von 1000 bis 20000, vorzugsweise 1000 bis 15000, auf.

- 30 Derartige Alkylenoxidblockcopolymere sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Tetronic® und Pluronic® (BASF) erhältlich.

- In Abhängigkeit von dem Anwendungsmedium, in dem die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eingesetzt werden sollen, wählt man
- 35 Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit unterschiedlichen HLB-Werten (Hydrophilic-Lipophilic Balance) aus.

- So sind für den Einsatz in wäßrigen, wäßrig/alkoholischen und alkoholischen Systemen Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa ≥ 10 bevorzugt, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von in der Regel ≥ 25 Gew.-% entspricht.
- 40

- Sollen die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate in kohlenwasserstoffbasierenden (z.B. mineralöl- und xylohaltigen) Systemen
- 45 oder Systemen auf Nitrocellulosebasis zum Einsatz kommen, so sind Alkylenoxidblockcopolymere (B) mit HLB-Werten von etwa < 10 beson-

ders geeignet, was einem Ethylenoxidanteil an den Copolymeren von im allgemeinen < 25 Gew.-% entspricht.

Als Komponente (C) enthalten die erfindungsgemäßen Pigment-
5 zubereitungen mindestens ein anionisches oberflächenaktives Additiv auf der Basis von Sulfonaten oder Sulfaten.

Beispiele für geeignete Sulfonate sind aromatische Sulfonate, wie p-C₈-C₂₀-Alkylbenzolsulfonate, Di-(C₁-C₈-alkyl)naphthalinsulfonate
10 und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Formaldehyd, und aliphatische Sulfonate, wie C₁₂-C₁₈-Alkansulfate, α-Sulfofettsäure-C₂-C₈-alkylester, Sulfobernsteinsäureester und Alkoxy-, Acyloxy- und Acylaminoalkansulfonate.

15 Bevorzugt sind die Arylsulfonate, wobei die Di-(C₁-C₈-alkyl)naphthalinsulfonate besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt sind Diisobutyl- und Diisopropylnaphthalinsulfonat.

Beispiele für geeignete Sulfate sind C₈-C₂₀-Alkylsulfate und insbesondere die Ethersulfate. Darunter versteht man die Natrium-
20 salze der Schwefelsäurehalbester von Alkyl- und Alkylaryloligolykolethern. Im einzelnen seien beispielhaft die halb sulfatierten Alkylenoxid-, insbesondere Ethylenoxid-, Addukte an Fettalkohole und Amine, vor allem Diamine, wie Hexamethyldiamin,
25 genannt.

Derartige Sulfonate und Sulfate sind bekannt und im Handel z.B. unter den Namen Nekal[®], Tamol[®] und Lutensit[®] (BASF) erhältlich.

30 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen enthalten 60 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-%, der Komponente (A), 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Komponente (B) und 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%, der Komponente (C).

35 Sie können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhalten werden, indem man das Pigment (A) zunächst in wäßriger, zumindest einen Teil des nichtionischen Additivs (B) enthaltender Suspension entweder in Gegenwart des Additivs (C) einer Naßzerkleinerung unterwirft oder das Additiv
40 (C) anschließend zugibt und die Suspension dann, gegebenenfalls nach Zugabe der restlichen Menge Additiv (B), trocknet.

Das Pigment (A) kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als trockenes Pulver oder in Form eines Preßkuchens eingesetzt werden.
45

10

Bei dem eingesetzten Pigment (A) handelt es sich um ein gefinish-
tes Produkt, d.h. die Primärkorngröße des Pigments ist bereits
auf den für die Anwendung gewünschten Wert eingestellt. Dieser
Pigmentfinish muß insbesondere bei organischen Pigmenten durchge-
5 führt werden, da die bei der Pigmentsynthese anfallende Rohware
nicht für die Anwendung geeignet ist. Bei anorganischen Pigmen-
ten, z.B. bei Oxid- und Bismutvanadatpigmenten, kann die
Einstellung der Primärkorngröße auch bei der Pigmentsynthese er-
folgen, so daß die anfallenden Pigmentsuspensionen direkt beim
10 erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können.

Da das gefinishte Pigment (A) bei der Trocknung bzw. auf dem
Filteraggregat üblicherweise wieder reagglomeriert, wird es in
wäßriger Suspension einer Naßzerkleinerung, z.B. einer Mahlung in
15 einer Rührwerkskugelmühle, unterzogen.

Bei der Naßzerkleinerung sollte zumindest ein Teil des in der
fertigen Pigmentzubereitung enthaltenen Additivs (B) anwesend
sein, vorzugsweise setzt man die gesamte Menge Additiv (B) vor
20 der Naßzerkleinerung zu.

Das Additiv (C) kann vor, während oder nach der Naßzerkleinerung
zugemischt werden.

25 In Abhängigkeit von der gewählten Trocknungsart - Sprühgranulie-
rung und Wirbelschichttrocknung, Sprühtrocknung, Trocknung im
Schaufeltrockner, Eindampfen und anschließende Zerkleinerung -
kann die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen
gezielt gesteuert werden.

30

Bei Sprüh- und Wirbelschichtgranulierung können grobteilige Gra-
nulate mit mittleren Korngrößen von 50 bis 5000 μm , insbesondere
100 bis 1000 μm , erhalten werden. Durch Sprühtrocknung werden
üblicherweise Granulate mit mittleren Korngrößen $< 20 \mu\text{m}$ erhalten.

35 Feinteilige Zubereitungen können bei der Trocknung im Schaufel-
trockner und beim Eindampfen mit anschließender Mahlung erhalten
werden.

Die Sprühgranulierung führt man vorzugsweise in einem Sprühturm
40 mit Einstoffdüse durch. Die Suspension wird hier in Form größerer
Tropfen versprüht, wobei das Wasser verdampft. Das Additiv (B)
schmilzt bei den Trocknungstemperaturen auf und führt so zur
Bildung eines weitgehend kugelförmigen Granulats mit besonders
glatter Oberfläche (BET-Werte von in der Regel $\leq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, ins-
45 besondere $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$).

11

Die Gaseintrittstemperatur im Sprühturm liegt im allgemeinen bei 180 bis 300°C, bevorzugt bei 150 bis 300°C. Die Gasaustrittstemperatur beträgt in der Regel 70 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C.

5

Die Restfeuchte des erhaltenen Pigmentgranulats liegt in der Regel bei < 2 Gew.-%.

- Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zeichnen sich bei der
- 10 Anwendung durch ihre hervorragenden, den flüssigen Pigmentpräparationen vergleichbaren, koloristischen Eigenschaften, insbesondere ihre Farbstärke und Brillanz, ihren Farbton und ihr Deckvermögen, und vor allem durch ihr Stir-in-Verhalten aus, d.h. sie können mit sehr geringem Energieeintrag durch einfaches Ein-
- 15 rühren oder Schütteln in den Anwendungsmedien verteilt werden. Dies gilt insbesondere für die grobteiligen Pigmentgranulate, die die bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen darstellen.

- 20 Im Vergleich zu flüssigen Pigmentpräparationen weisen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen zudem folgende Vorteile auf: Sie haben einen höheren Pigmentgehalt. Während flüssige Präparationen bei der Lagerung zu Viskositätsänderungen neigen und mit Konservierungsmitteln und Mitteln zur Erhöhung der Gefrier-
- 25 und/oder Eintrocknungsbeständigkeit versetzt werden müssen, zeigen die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sehr gute Lagerstabilität. Sie sind hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport wirtschaftlich und ökologisch vorteilhaft. Da sie Lösungsmittelfrei sind, weisen sie höhere Flexibilität in der An-
- 30 wendung auf.

- Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in Granulatform zeichnen sich durch ausgezeichnete Abriebfestigkeit, geringe Kompaktierungs- bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung,
- 35 gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit sowie Staubfreiheit bei Handling und Applikation aus.

- Die erfindungsgemäßen Pigmentgranulate eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen
- 40 Materialien jeglicher Art. Flüssige Anwendungsmedien können dabei auch rein wässrig sein, Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen, enthalten oder nur auf organischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Glykolethern, Ketonen, z.B. Methylethylketon, Amiden, z.B. N-Methylpyrrolidon und Dimethyl-
- 45 formamid, Estern, z.B. Essigsäureethyl- und -butylester und Meth-

oxypropylacetat, aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Xylol, Mineralöl und Benzin, basieren.

Falls der HLB-Wert des in den erfindungsgemäßen Pigment-
5 zubereitungen enthaltenen Additivs (B) nicht wie oben beschrieben auf den Charakter des Anwendungsmediums abgestimmt ist, können die Zubereitungen zunächst in ein mit dem jeweiligen Anwendungs-
medium verträgliches Lösungsmittel eingerührt werden, was wie-
derum mit sehr geringem Energieeintrag möglich ist, und dann in
10 dieses Anwendungsmedium eingetragen werden. So können z.B. Auf-
schlämmungen von Pigmentzubereitungen mit hohen HLB-Werten in
Glykolen oder sonstigen in der Lackindustrie üblichen Lösungsmit-
teln, wie Methoxypropylacetat, verwendet werden, um die Pigment-
zubereitungen mit kohlenwasserstoffbasierenden Systemen oder Sy-
15 stemen auf Nitrocellulosebasis verträglich zu machen.

Als Beispiele für Materialien, die mit den erfindungsgemäßen
Pigmentzubereitungen eingefärbt werden können, seien genannt:
Lacke, z.B. Bautenlacke, Industrielacke, Fahrzeuglacke,
20 strahlungshärtbare Lacke; Anstrichmittel, sowohl für den Baute-
naußen- als auch -innenbereich, z.B. Holzanstrichmittel, Kalkfar-
ben, Leimfarben, Dispersionsfarben; Druckfarben, z.B. Offset-
druckfarben, Flexodruckfarben, Toluoltiefdruckfarben, Textil-
druckfarben, strahlungshärtbare Druckfarben; Tinten, auch Ink-
25 Jet-Tinten; Colorfilter; Baustoffe (üblicherweise wird erst nach
trockenem Vermischen von Baustoff und Pigmentgranulat Wasser
zugesetzt), z.B. Silikatputzsysteme, Zement, Beton, Mörtel, Gips;
Asphalt, Dichtungsmassen; cellulosehaltige Materialien, z.B. Pa-
pier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die lackiert oder
30 anderweitig beschichtet sein können; Klebstoffe; filmbildende
polymere Schutzkolloide, wie sie beispielsweise in der Pharma-
industrie verwendet werden; kosmetische Artikel; Detergentien.

Beispiele

35 Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Pigment-
zubereitungen in Granulatform

Die Herstellung der Pigmentgranulate erfolgte, indem eine
40 Suspension von 19 kg Additiv (B) und 80 kg gefinishtem Pigment
(A) in einer Kugelmühle auf einen d_{50} -Wert von 0,8 μm gemahlen und
dann nach Zugabe von 1 kg Additiv (C) (Diisobutyl-naphthalinsul-
fonsäurenatriumsalz) in einem Sprühturm mit Einstoffdüse (Gas-
eintrittstemperatur 170°C, Gasaustrittstemperatur 80°C) sprüh-
45 granuliert wurde.

13

Die Bestimmung der Farbstärke der Pigmentgranulate erfolgte farbmetrisch in der Weißaufhellung (Angabe der Färbäquivalente FAE, DIN 55986) in einer wasserbasierenden Dispersionsfarbe. Dazu wurde eine Mischung von jeweils 1,25 g Pigmentgranulat und 50 g eines wasserbasierenden Prüfbinders auf Styrol/Acrylatbasis mit einem Weißpigmentgehalt von 16,4 Gew.-% (TiO_2 , Kronos 2043) (Prüfbinder 00-1067, BASF) in einem 150 ml-Kunststoffbecher mit einem Schnellrührer 3 min bei 1500 U/min homogenisiert. Die erhaltene Farbe wurde dann mit einer 100 μm -Spiralraker auf schwarz/weißen Prüfkarton aufgezogen und 30 min getrocknet.

Den jeweils analogen Dispersionsfarben, die mit handelsüblichen wäßrigen Präparationen der Pigmente hergestellt wurden, wurde der FAE-Wert 100 (Standard) zugeordnet. FAE-Werte < 100 bedeuten eine höhere Farbstärke als beim Standard, FAE-Werte > 100 entsprechend eine kleinere Farbstärke.

In der folgenden Tabelle sind Einzelheiten zu den hergestellten Pigmentgranulaten (Zusammensetzung, mittlere Korngröße d_{50} -Wert, BET-Oberfläche) sowie die jeweils erhaltenen FAE-Werte zusammengestellt. Als nichtionische Additive (B) wurden eingesetzt:

B1: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 12000

B2: Blockcopolymer auf Basis Ethylendiamin/Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem Ethylenoxidgehalt von 40 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6700

B3: Propylenoxid/Ethylenoxid/Blockcopolymer mit zentralem Propylenoxidblock, einem Ethylenoxidgehalt von 50 Gew.-% und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 6500

35 Tabelle

Bsp.	Pigment (A)	Additiv (B)	d_{50} [μm]	BET [m^2/g]	FAE
1	C.I. P. Y. 42	B1	310	5	88
2	C.I. P. Y. 74	B1	290	3	100
3	C.I. P. Y. 138	B1	290	1	102
4	C.I. P. Y. 184	B1	320	1	103
5	C.I. P. R. 101	B1	310	3	100
6	C.I. P. R. 112	B1	330	1	98
7	C.I. P. R. 122	B1	290	1	100
8	C.I. P. V. 19	B1	260	2	88
9	C.I. P. V. 23	B1	280	1	96
10	C.I. P. B. 15:2	B1	290	2	100

14

11	C.I. P. B. 15:3	B2	310	6	97
12	C.I. P. G. 7	B1	280	1	100
13	C.I. P. Bk. 7	B1	300	4	100

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Pigmentzubereitungen

Zusammenfassung

5

Pigmentzubereitungen, enthaltend als wesentliche Bestandteile

(A) 60 bis 90 Gew.-% mindestens eines Pigments,

10 (B) 10 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oberflächen-
aktiven Additivs auf der Basis von Polyethern und

(C) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen oberflächen-
aktiven Additivs auf der Basis von Sulfonaten oder Sulfaten,

15

und Verfahren zur ihrer Herstellung und zur Einfärbung von hoch-
molekularen organischen und anorganischen Materialien.

20

25

30

35

40

45